

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 42 442 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 42 442.5
㉔ Anmeldetag: 14. 11. 95
㉕ Offenlegungstag: 15. 5. 97

㉙ Int. Cl.⁶:
C 08 L 83/04
C 08 K 5/54
C 08 J 3/12
C 08 J 3/20
B 29 B 13/06
F 26 B 3/12
// C 08 J 3/07 (C 09 J
11/08, 183:04) B 01 D
19/04

DE 195 42 442 A 1

㉚ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

㉚ Erfinder:
Eck, Herbert, Dr., 84489 Burghausen, DE; Figge,
Reiner, Dr., 84539 Ampfing, DE; Weidner, Richard,
Dr., 84489 Burghausen, DE

㉜ Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, Organosiliciumverbindungen enthaltenden Pulverzusammensetzungen

㉜ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, Organosiliciumverbindungen enthaltenden Pulverzusammensetzungen durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Gemisches, enthaltend eine oder mehrere Organosiliciumverbindungen, ein oder mehrere wasserlösliche Organopolymeren, in Gegenwart von Antiblockmittel, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Antiblockmittels gleichzeitig mit dem wäßrigen Gemisch, aber getrennt von diesem in den oberen Teil des Trockners eingespeist wird und die Restmenge des Antiblockmittels dem getrockneten Pulverstrom zugeführt wird, solange dieser noch im Gasstrom suspendiert ist, oder die Restmenge des Antiblockmittels dem getrockneten Pulver zuge-
mischt wird.

DE 195 42 442 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 03. 97 702 020/568

9/27

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, Organosiliciumverbindungen enthaltenden Pulverzusammensetzungen.

5 In Wasser redispersierbare Organosiliciumverbindungen haltende Pulverzusammensetzung sind beispielsweise aus der EP-A 228657 (US-A 4704416) und der EP-A 279373 bekannt.

In der EP-A 228657 sind redispersierbare, Organosiliciumverbindungen enthaltende Pulver beschrieben, welche in Gegenwart von wasserlöslichem Organopolymer durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Dazu werden die Organosiliciumverbindungen im Gemisch mit dem Organopolymer verdüst. Zur Verbesserung der Blockfestigkeit des Redispersionspulvers wird vorgeschlagen, während der Sprühtrocknung, getrennt von der zu trocknenden wäßrigen Mischung Antiblockmittel in den Sprühtrockner zu dosieren.

Die EP-A 279373 betrifft in Wasser redispersierbare Organo(poly)siloxane enthaltende Pulver, welche in Gegenwart von wasserlöslichem Organopolymer mit einem Trübungspunkt von 35°C bis 98°C durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Zur Verbesserung der Blockfestigkeit werden dem Pulver Antiblockmittel zugesetzt. Dazu werden folgende Alternativen beschrieben: Das Antiblockmittel wird zusammen mit Organosiliciumpolymer und Organopolymer der zu trocknenden wäßrigen Mischung zugegeben; es wird getrennt von der wäßrigen Mischung während der Sprühtrocknung zudosiert; es wird vor Austritt des getrockneten Pulvers in den Sprühtrocknungsturm dosiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Zugabe von Antiblockmitteln zu Dispersionspulvern besteht darin, dieses in einer getrennten Apparatur dem getrockneten Dispersionspulver zuzugeben.

Die genannten Verfahrensweisen haben folgende Nachteile: Bei der Zugabe des Antiblockmittels während der Sprühtrocknung, in der zu trocknenden Mischung kann das Antiblockmittel seine Wirkung nicht voll entfalten, da es, wie die Organosiliciumverbindung in mikroverkapselter Form vorliegt bzw. im wasserlöslichen Organopolymer eingebettet ist. Gibt man es getrennt davon zu, dann wird ein erheblicher Teil des Antiblockmittels vom ausströmenden Luftstrom mitgerissen und muß mit aufwendigen Luftfilteranlagen zurückgehalten werden. Bei der Zumischung des Antiblockmittels vor Austritt des getrockneten Pulvers, mit der zur Förderung des getrockneten Pulvers zugeführten Kaltluft, treten durch das blockende Pulver erhebliche Verkrustungen und Ablagerungen an der Trocknerwand, am Konus und am Austrittsrohr des Trockenturms auf, was zu langen Stand und Reinigungszeiten führt. Die Zumischung des Antiblockmittels nach der Trocknung in einer separaten Apparatur führt ebenfalls zu Verkrustungen und Ablagerungen in der Mischapparatur.

Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von redispersierbaren, Organosiliciumverbindungen enthaltenden Pulvern zur Verfügung zu stellen, mit welchem mit möglichst geringen Antiblockmittelmengen, rieselfähige und blockfeste Pulver erhalten werden, ohne daß die obengenannten Nachteile auftreten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, Organosiliciumverbindungen enthaltenden Pulverzusammensetzungen durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Gemisches, enthaltend eine oder mehrere Organosiliciumverbindungen, ein oder mehrere wasserlösliche Organopolymeren, in Gegenwart von Antiblockmittel, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Antiblockmittels gleichzeitig mit dem wäßrigen Gemisch, aber getrennt von diesem in den oberen Teil des Trockners eingespeist wird und die Restmenge des Antiblockmittels dem getrockneten Pulverstrom zugeführt wird, solange dieser noch im Gasstrom suspendiert ist, oder die Restmenge des Antiblockmittels dem getrockneten Pulver zugemischt wird.

Dadurch, daß ein Teil des Antiblockmittels kontinuierlich am oberen Teil des Trockners, aber getrennt von der zu trocknenden Mischung zugegeben wird, lassen sich die Verkrustungen und Ablagerungen an der Trocknerwand weitgehend vermeiden. Durch die Zugabe des anderen Teils des Antiblockmittels zum getrockneten Pulverstrom oder zum getrockneten Pulver erreicht man, daß auch die Feinanteile des Antiblockmittels im Produkt verbleiben bzw. nicht mit der Feuchtluft ausgetragen werden, was eine deutliche Verbesserung der Blockfestigkeit zur Folge hat.

Die Sprühtrocknung kann in beliebigen zur Sprühtrocknung von Flüssigkeiten geeigneten und bereits vielfach bekannten Vorrichtungen, beispielsweise solchen mit mindestens einer Drallzerstäuberdüse oder mit einer rotierenden Zerstäuberscheibe, in einem vorzugsweise erwärmten Trockengasstrom, wie etwa Luft oder Stickstoff, durchgeführt werden.

Die Mehrzahl der Sprühtrockner haben die Form eines stehenden Zylinders, an dessen oberen Ende sich die Sprühvorrichtung befindet. Dort wird die zu trocknende Dispersion, gegebenenfalls über einen Filter, zusammen mit Preßluft in die Düse geführt und versprüht. Die trockenen Teilchen setzen sich ab oder werden mit Luft zu Abscheidevorrichtungen weiter transportiert. Von der Wirkung der Sprüheinrichtung hängen weitgehend die Trocknungsgeschwindigkeit und die Eigenschaften des Fertigsgutes ab. Für das beanspruchte Verfahren eignen sich sowohl Einstoff-, Zweistoff- und Mehrstoffdüsen als auch rotierende Versprüher. Bevorzugt werden bei diesem Verfahren Gleichstromsprühtrockner verwendet.

Enthalten die zu versprühenden Gemische organische Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, so werden die und andere verdampfte Stoffe auskondensiert und das Gas auskondensiert und das Gas zurückgeführt werden.

Vorzugsweise beträgt die Eintrittstemperatur des Trockengasstromes 80 bis 250°C, insbesondere 110 bis 190°C und die Austrittstemperatur des beim Trocknen gebildeten Gasstromes 40 bis 100°C, insbesondere 50 bis 90°C.

Das Antiblockmittel oder ein Gemisch von Antiblockmitteln wird getrennt von dem der Sprühtrocknung zugeführten wäßrigen Gemisch in die Vorrichtung, in der die Sprühtrocknung stattfindet, eingeführt. Bevorzugt wird das Antiblockmittel in Mengen von 3 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Organosiliciumverbindung und wasserlöslichem Polymer, zugegeben.

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird ein Teil des Antiblockmittels, vorzugsweise mittels Heißluft am oberen Ende des Sprühtrockners oder im oberen Drittel des Sprühtrockners zugeführt. Vorzugsweise

werden 20 bis 50 Gew.-% des Antiblockmittels am oberen Ende oder im oberen Drittel des Trockners zugeführt.

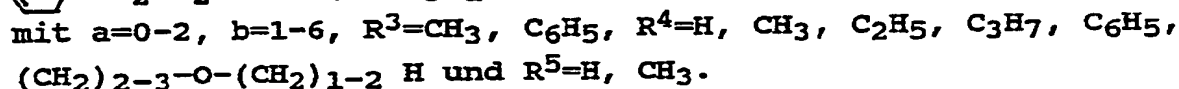
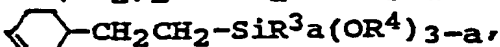
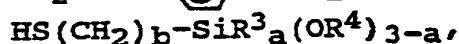
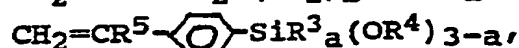
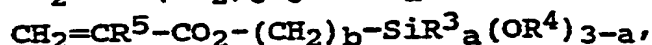
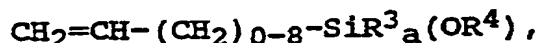
Die Restmenge an Antiblockmittel wird im unteren Teil des Trockners, solange das Pulver noch im Gasstrom suspendiert ist, zudosiert oder man mischt es in das fertige Pulver in einer getrennten Mischeinrichtung ein. Vorzugsweise wird die Restmenge an Antiblockmittel mit der Förderluft, welche das Pulver in die Abscheidervorrichtung fördert, gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen, eingebracht.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver oder bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten organischen Siliciumverbindungen können beispielsweise solche der Formel $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ sein, wobei R Wasserstoff, einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der mindestens einen gegenüber Wasser bei der jeweiligen Trocknungstemperatur inerten Substituenten aufweisen kann, R^1 gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkoxyalkylenreste mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Rest und a 0 bis 4, bevorzugt bis 3 bedeutet mit der Maßgabe, daß derartige Silane einen Siedepunkt von mindestens 150°C bei 1020 hPa (abs.) aufweisen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver oder bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten organischen Siliciumverbindungen können beispielsweise auch Teilhydrolysate oder Hydrolysate oder flüssige oder lösliche, feste Kondensate der vorstehend genannten Silane bzw. Silangemische sein.

Vorzugsweise enthalten die organischen Reste R höchstens 18 Kohlenstoffatome je Rest. Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- und 2-Ethylhexylrest sowie Hexyl- und Octadecylreste, Cycloalkylreste, wie der Cyclohexylrest; Arylreste, wie der Phenylrest; Arylalkylreste, wie der Benzylrest. Die genannten Reste R können auch mit Halogenen, wie F oder Cl, mit Äther, Thioäther-, Ester-, Amid-, Nitril-, Hydroxyl-, Amin-, Epoxid-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Carbonsäureanhydrid- und Carbonylgruppen substituiert sein können. Weiter können die Reste R auch einen oder mehrere ungesättigte Kohlenstoffbindungen aufweisen.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, wie der 3,3,3-Trifluorpropylrest, 3-Chlorpropylrest sowie Chlorphenylreste, 3-Hydroxypropyl und 3-Aminopropylreste; Mercaptoalkylreste, wie der 3-Mercaptopropylrest; und Acyloxyalkylreste, wie der 3-Methacryloxypropylrest. Ferner Kohlenwasserstoffreste mit mindestens einer aliphatischen Kohlenstoff-Doppelbindung, wie z. B. der Vinyl- oder der Butadienylrest. Vor allem seien hier die Verbindungen der allgemeinen Formeln genannt:



Beispiele für Alkylreste R^1 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl- und tert.-Butylrest. Wichtige Beispiele für einen Alkoxyalkylenrest sind der Methoxyethylenrest und die 1-Methoxy-2-oxypopylrest.

Bevorzugte Organosiliciumverbindungen sind: Tetraethoxysilan, Methyltripropoxysilan, Methyltri(ethoxy)silan, γ -Chlorpropyltriethoxysilan, β -Nitriethyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltriethoxy- und -trimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, n- und iso-Octyltriethoxysilan, Dipropyldiethoxysilan, Triphenylsilanol sowie deren vorzugsweise flüssigen Kondensationsprodukte, ggf. mit anderen niedrigsiedenden und/oder wasserlöslichen Silanen, wie Methyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltriethoxysilan oder anderen Aminofunktionen enthaltenden Silanen, quartäre Ammoniumsalzgruppen enthaltenden Silanen, Epoxigruppen enthaltenden Silanen, Carbonsäure- und carbonsäureanhydridfunktionellen Silanen.

Bevorzugte Organopolysiloxane sind:

Das Organopolysiloxan der Summenformel $CH_3Si(OC_2H_5)_{0,8}O_{1,1}$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 600 g/Mol und einer Viskosität von etwa $20 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C; das Organopolysiloxan der Summenformel $CH_3Si(OCH_3)_{0,8}O_{1,1}$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 650 g/Mol und einer Viskosität von etwa $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C; das Organopolysiloxan der Formel $C_6H_5Si(OC_2H_5)_{0,72}O_{1,14}$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3000 g/Mol und einer Viskosität von etwa $25 \text{ 000 mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C; das Organosiloxan der Formel $R^2Si(OCH_3)_2O_{0,5}$ worin 70% der Anzahl der Reste R^2 Methylgruppen und 30% der Anzahl der Reste R^2 2-Ethylhexylgruppen sind; und ein durch Trimethylsiloxygruppen endblockiertes Methylhydrogenpolysiloxan mit einer Viskosität von etwa $20 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C.

Ein weiteres Beispiel für Organopolysiloxane ist ein im Handel erhältliches Mischpolymerisat aus 15,8 Molprozent $C_6H_5SiO_{3/2}$, 42,1 Molprozent $(C_6H_5)_2CH_3SiO_{2/2}$, 27,7 Molprozent $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ und 14,4 Molprozent $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ -Einheiten mit einer Viskosität von $200 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C.

Genannt seien ferner Klebharze, wie z. B. die MQ-Harze wie z. B. REN 82 (Markenname der Wacker-Chemie).

Weitere Beispiele für Organopolysiloxane sind durch Hydroxydimethylsiloxygruppen oder/und Ethoxydimethylsiloxygruppen oder Trimethylsiloxygruppen oder γ -Hydroxypropyl- oder γ -Aminopropyl- oder Vinyl- oder

Hydrogendimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane oder Methylphenylpolysiloxane.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten organischen Siliciumverbindungen können beispielsweise auch durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Methylhydrogenpolysiloxane oder durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Mischpolymere aus Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten sein.

Weitere geeignete Siliciumverbindungen sind in Wasser dispergierbare Di- und Polysilane, Carbosilane, Polycarbosilane und Polysilylendisiloxane deren Siedepunkt bei Normaldruck $> 150^{\circ}\text{C}$ liegt. Beispielsweise seien genannt: Die Disilane Dimethyltetraalkoxydisilan, Tetramethyldialkoxydisilan, Trimethyltrialkoxydisilan oder deren im allgemeinen aus den entsprechenden Chlorverbindungen erhältlichen (Co)kondensate. Polysilane der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{Si}(\text{SiR}_2)_n\text{SiR}_3$ mit n von 1 bis 500, bevorzugt bis 8, wobei R auch OR^1 darstellen kann und R und R^1 die gleiche Bedeutung wie oben aufgeführt haben können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die genannten Organosiliciumverbindungen einzeln oder auch im Gemisch eingesetzt werden. Lassen sich etwa Organosiliciumverbindungen wegen ihrer hohen Viskosität nur schlecht emulgieren, oder sind sie bei der zur Emulgierung vorgesehenen Temperatur fest, dann können sie entweder durch Mischen mit bzw. Lösen in niederviskosen Siliciumverbindungen auf die gewünschte Viskosität gebracht werden. Alternativ dazu können hochviskose Organosiliciumverbindungen in geeigneten organischen Lösemitteln, wie z. B. Toluol, Gemischen aus Xylolisomeren, Cyclohexan, Petroläther, Diacetonalkohol, Butylacetat gelöst werden.

Die Herstellung der genannten Organosiliciumverbindungen ist bekannt und kann nach Verfahren erfolgen wie sie in Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 2. Auflage 1968, Weinheim und Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E 20, S. 1782 f, 2219 f, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987 beschrieben sind.

Die wasserlöslichen Polymere werden bevorzugt in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des jeweiligen Pulvers eingesetzten Siliciumverbindung(en), eingesetzt.

Als wasserlösliche Polymere sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche organischen Polymere verstanden werden, die bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre mindestens zu 1 Gew.-% in Wasser löslich sind.

Als erfindungsgemäß einzusetzende wasserlösliche filmbildende Polymere sind durch Verseifung von Polyvinylacetat hergestellte Polyvinylalkohole mit einer Verseifungszahl (= Menge an KOH in mg, die zur Verseifung der restlichen Acetatgruppen erforderlich sind) von 100 bis 240 und einem viskosimetrisch ermittelten Molekulargewicht von 15 000 bis 100 000 bevorzugt.

Weitere Beispiele für wasserlösliche Polymere, die zur Herstellung der redispergierbaren Pulver eingesetzt werden können, sind teilweise hydrolysierte, mit Aminogruppen, Carbonsäuregruppen sowie Alkylgruppen modifizierte Polyvinylacetatpolymere; Vinylpyrrolidon-Polymere, insbesondere Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 400 000; Stärken und Stärkederivate, wie hydroxyalkylierte Stärken, sulfatierte Stärken, phosphatierte Stärken, Stärken, die sowohl sulfatiert als auch phosphatiert sind, Carboxymethylstärken, abgebaute Stärken, z. B. Dextrine, wasserlösliche Polyacrylate; wasserlösliche Polymethacrylate, wasserlösliche Poly(meth)acrylamide, Polymaleinate, Polyvinylsulfonate; wasserlösliche Celluloseether, wie Carboxymethylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Methylcellulosen, Cellulosemischether; wasserlösliche Proteine, wie Casein, Sojaproteine und Gelatine; Copolymere aus Styrol und Maleinsäure sowie Styrol und Fumarsäure; Kondensationsprodukte aus sulfonierten Phenolen, Harnstoff, weiteren organischen Stickstoff-Basen und Formaldehyd; wasserlösliche Alkali- und Erdalkalisalze von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und von Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten.

Will man die Redispergierbarkeit vermindern, verwendet man zumindest als zusätzliche Schutzkolloide die Ammoniumsalze von Copolymeren aus Styrol und Maleinsäure und/oder Fumarsäure, von Kondensationsprodukten aus sulfonierten Phenolen oder Naphthalinen mit Formaldehyd oder von anderen auf Grund der Ammoniumsalzgruppe wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren. Auch wasserlösliche Proteine, die unter den Herstellungs- und Anwendungsbedingungen verhärten sind hierfür geeignet.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen Polymere sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der organischen Chemie gängigen Methoden hergestellt werden.

Als Antiblockmittel geeignet sind anorganische, feste Stoffe mit mittleren Teilchengrößen von 0,01 bis 50 μm . Zum Beispiel Aluminiumsilicate, kolloidales Siliciumdioxidgel, pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid, gemahlene Tone, Perlite, Vermiculite, Leichtspat, Talkum, Zemente, Kreidepulver, Calcium/Magnesium-Mischcarbonate oder Diatomeenerde.

Zusätzlich zu wasserlöslichen Polymeren, Organosiliciumverbindungen und Antiblockmitteln können zur Herstellung der redispergierbaren Pulverzusammensetzungen weitere Stoffe mitversprüht werden oder während oder nach der Sprühtrocknung zugegeben werden. Beispiele für solche weiteren Stoffe sind mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, wie Toluol, ionogene und nichtionogene Emulgatoren, wie Natriumlaurylsulfat, Fungicide, Antischaummittel, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe wie Kreidepulver, Calciumcarbonat und Quarzmehl. Die genannten Zusatzstoffe werden normalerweise jeweils in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Organosiliciumverbindung, verwendet.

In den zu versprühenden Gemischen beträgt die Menge an Wasser vorzugsweise 45 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu versprühenden Gemisches.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pulver können überall eingesetzt werden, wo die Verwendung von in Wasser emulgiertem oder in Wasser emulgierbaren Siliciumverbindungen z. B. aufgrund ihrer hydrophobierenden Wirkung, ihrem Charakter als Bindemittel sowie ihrer guten Wasserdampfdurchlässigkeit zweckmäßig ist. Die Pulver können im trockenen Zustand oder in mit Wasser verdünnter Form beispielsweise als Zusätze zu Lehm, Gips, Putzen, Beton, einschließlich Gas- oder Schaumbeton verwendet werden; oder in zur Herstellung

von Kalksandsteinen verwendeten Gemischen verwendet werden; oder in Anstrichfarben verwendet werden. Sie können beispielsweise auch zur Oberflächenhydrophobierung von Schüttgütern, wie Perliten (Blählava), Vermiculiten (Blähglimmer) oder Gasbetongranulaten verwendet werden. Sie eignen sich auch als Antischaummittel zur Verhütung oder Bekämpfung von Schaum in wäßrigen Medien.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Pulver in mit Wasser verdünnter Form als Bindemittel für feinteilige anorganische Stoffe, wie Sand, oder organische Stoffe, wie Holzmehl, verwendet werden. Schließlich können die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Pulver auch als Zusätze für Klebstoffe verwendet werden.

Beispiele

Beispiel 1

325 g eines Organopolysiloxans der Formel $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,8}\text{O}_{1,1}$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 600 und einer Viskosität von etwa $20 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C wurden mit 300 g einer 10-%-igen, wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 87,5 Molprozent (Molekulargewicht 25 000, Viskosität bei 20°C in 4-%-iger wäßriger Lösung von $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) zu einer Emulsion vermischt. Zu dieser Emulsion wurden 130 g Wasser zugemischt und in die steife Öl in Wasser Emulsion weitere 325 g des Organopolysiloxans zugegeben. Die so erhaltene Mischung wurde mit 650 g einer 10%-igen wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung (Verseifungszahl 190, Molekulargewicht 26 000) verdüst.

Die Verdüstung wurde in einem Gleichstrom-Sprühtrockner durchgeführt, wobei die Emulsion zusammen der Polyvinylalkohol-Lösung in die am oberen Ende des Sprühturms (Nubiosa AJM 014) angeordnete Drallzerstäuberdüse gefördert und bei einem Düsendruck von 5200 hPa (abs.), einem Durchsatz von 2,5 l/h mit Luft (Luft Eintrittstemperatur 170°C) verdüst wurde. Gleichzeitig wurden am oberen Ende des Sprühturms mittels Prebluft 30 g Ca/Mg-Carbonat zudosiert (4 Gew.-% bezogen auf Organopolysiloxan und Polyvinylalkohol). Das getrocknete Pulver/Luft-Gemisch trat mit einer Temperatur von 85°C in ein Sammelgefäß aus. Das dort abgeschiedene Pulver wurde mit weiteren 45 g Ca/Mg-Carbonat (6 Gew.-% bezogen auf Organopolysiloxan und Polyvinylalkohol) vermischt.

Die Qualität des Pulvers wurde über die Bestimmung der Rieselfähigkeit und der Blockfestigkeit beurteilt.

Zur Bestimmung der Rieselfähigkeit wurde gemäß DIN 53 916 in einem trichterförmigen Gefäß mit 50 ml Inhalt und einer Auslaufdüse mit einem Durchmesser von 8 mm das zu untersuchende Pulver eingefüllt und mit einem Glasstab die Oberfläche glatt abgestreift. Nach dem Öffnen der Auslaufklappe wurde die Auslaufzeit des Pulvers im Trichter bestimmt. Die Rieselfähigkeit wurde qualitativ beurteilt.

Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das Dispersionspulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach mit einem Metallstempel mit mm-Gradierung belastet. Nach Ablesen der Eindringtiefe des Metallstempels mittels der mm-Gradierung wird im Trockenschrank 16 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Eindringtiefe des Metallstempels abgelesen, das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulvers bestimmt.

Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver mit hoher Blockstabilität erhalten (Blockstabilität 6).

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß die Verdüstung ohne Zusatz von Antiblockmittel durchgeführt wurde, und auch nach der Sprühtrocknung dem Pulver kein Antiblockmittel zugegeben wurde. Es resultierte ein Pulver mit einer Restfeuchte von 1,5%, welches zwar rieselfähig, aber nicht blockstabil (Blockstabilität 9) war.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß die Gesamtmenge von 75 g an Antiblockmittel von oben in den Trockner zudosiert wurde. Die Rieselfähigkeit verbesserte sich gegenüber Vergleichsbeispiel 1, desgleichen auch die Blockstabilität, die aber mit 7–8 deutlich niedriger als in Beispiel 1 war.

Vergleichsbeispiel 3

In das im Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Pulver wurde die Gesamtmenge von 75 g Antiblockmittel nach der Trocknung zugemischt. Gegenüber Vergleichsbeispiel 1 und 2 war die Rieselfähigkeit verbessert. Die Blockfestigkeit verbesserte sich auch, war aber mit einem Wert von 8 nicht ausreichend und deutlich niedriger als in Beispiel 1.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde dahingehend abgeändert, daß anstelle der 650 g des Organopolysiloxans die gleiche Menge eines Gemisches aus 2 Gew. -Teilen des Organopolysiloxans aus Beispiel 1 und 1 Gew.-Teil Isooctyltriethoxysilan sprühgetrocknet wurden. Während der Sprühtrocknung wurden die 75 g des Antiblockmittels (Ca/Mg-Carbonat) zur Hälfte analog Beispiel 1 von oben her dosiert und zur Hälfte im unteren Teil des Trockners zusammen mit der Kaltluft zugegeben.

Es wurde ein Pulver mit guter Rieselfähigkeit und einer hohen Blockfestigkeit des Wertes 6 erhalten.

Vergleichsbeispiel 4

Der im Beispiel 2 beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde die Gesamtmenge an Antiblockmittel getrennt von dem wäßrigen Organosilicium/Polyvinylalkohol-Gemisch von oben dosiert. Die Rieselfähigkeit des erhaltenen Pulvers war ausreichend, die Blockstabilität mit dem Wert 8 dagegen nicht und deutlich niedriger als in Beispiel 2.

Beispiel 3

In einer Lösung von 200 g durch teilweise Verseifung von Polyvinylacetat hergestelltem Polyvinylalkohol mit einer Verseifungszahl von 190, und einem Molekulargewicht von etwa 26 000 in 4660 g Wasser wurden 1260 g durch Hydroxyldimethylgruppen endblockiertes Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von $1500 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C einemulgiert. Die so erhaltene Emulsion wurde bei einem Düsendruck von 4300 hPa (abs.), einem Durchsatz von 2 l/h, einer Lufteintrittstemperatur von 165°C und einer Gasaustrittstemperatur von 85°C in ein Pulver umgewandelt. 25 g Aluminiumsilikat wurden am oberen Ende und die restlichen 50 g Aluminiumsilikat im unteren Teil des Trockners zusammen mit der Kaltluft eindosiert. Die Rieselfähigkeit des Pulvers war gut, die Blockstabilität mit ca. 6 sehr gut.

Vergleichsbeispiel 5

Das Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Gesamtmenge an Aluminiumsilikat während der Sprühtrocknung von oben her dosiert wurde. Die Rieselfähigkeit des erhaltenen Pulvers war gut, die Blockstabilität mit 8 nicht ausreichend.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, Organosiliciumverbindungen enthaltenden Pulverzusammensetzungen durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Gemisches, enthaltend eine oder mehrere Organosiliciumverbindungen, ein oder mehrere wasserlösliche Organopolymeren, in Gegenwart von Antiblockmittel, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Antiblockmittels gleichzeitig mit dem wäßrigen Gemisch, aber getrennt von diesem in den oberen Teil des Trockners eingespeist wird und die Restmenge des Antiblockmittels dem getrockneten Pulverstrom zugeführt wird, solange dieser noch im Gasstrom suspendiert ist, oder die Restmenge des Antiblockmittels dem getrockneten Pulver zugemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Antiblockmittel oder ein Gemisch von Antiblockmitteln zu 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Antiblockmittels, in den oberen Teil des Trockners eingespeist wird.